

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014246999

WPI Acc No: 2002-067699/ **200210**

Polymeric acid halide membranes, useful in fuel cells and electrochemical cells, have incorporated salts, metal oxides, metal hydroxides or their corresponding organic precursors into membrane

Patent Assignee: UNIV STUTTGART (UYST-N); HAERING T (HAER-I); UNIV STUTTGART INST CHEM VERFAHRENSTECH (UYST-N)

Inventor: HAERING T; KERRES J

Number of Countries: 092 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 10021104	A1	20011108	DE 1021104	A	20000502	200210 B
WO 200183092	A1	20011108	WO 2001EP4907	A	20010502	200210
AU 200156331	A	20011112	AU 200156331	A	20010502	200222
EP 1278590	A1	20030129	EP 2001929612	A	20010502	200310
			WO 2001EP4907	A	20010502	
KR 2003015233	A	20030220	KR 2002714746	A	20021102	200340
CN 1427739	A	20030702	CN 2001808969	A	20010502	200361
BR 200110562	A	20031230	BR 200110562	A	20010502	200409
			WO 2001EP4907	A	20010502	
JP 2004501229	W	20040115	JP 2001579956	A	20010502	200410
			WO 2001EP4907	A	20010502	

Priority Applications (No Type Date): DE 1021104 A 20000502

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 10021104 A1 6 C08J-005/22

WO 200183092 A1 G B01D-071/68

Designated States (National): AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN
CR CU CZ DE DK DM EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP
KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE
SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR
IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TR TZ UG ZW

AU 200156331 A B01D-071/68 Based on patent WO 200183092

EP 1278590 A1 G B01D-071/68 Based on patent WO 200183092

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

KR 2003015233 A B01D-071/58

CN 1427739 A B01D-071/68

BR 200110562 A B01D-071/68 Based on patent WO 200183092

JP 2004501229 W 23 C08J-005/18 Based on patent WO 200183092

Abstract (Basic): **DE 10021104 A1**

NOVELTY - Membranes comprise at least one polymeric acid halide and before, during or after the membrane forming process, salts, metal oxides, metal hydroxides or their corresponding organic precursors are incorporated into the membrane.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for a process for the production of the membranes (I) by mixing a polymeric acid halide having SO₂X-, POX₂-, COX- or BX₂ groups (where X is F, Cl, Br, I) with metallo- or elemento-organic compounds in a dipolar aprotic solvent, preferably N-methylpyrrolidinone (NMP), N,N-dimethylacetamide (DMAc), N,N-dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO) or sulfolane or in an ether solvent, preferably tetrahydrofuran, dioxane, glyme, diglyme and/or triglyme.

USE - The membranes are useful for the recovery of energy by electrochemical means, as a component of a membrane fuel cell (H₂ or direct methanol fuel cell) at 0-180 degreesC, in electrochemical cells, in secondary batteries, in electrolysis cells, in membrane separation processes, such as gas separation, pervaporation, perstraction, reverse osmosis, electrodialysis and diffusion dialysis (claimed).

ADVANTAGE - The membranes have good mechanical and thermal stability with improved water retention capacity at or above 100 degreesC.

pp; 6 DwgNo 0/0



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 100 21 104 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:

C 08 J 5/22

C 08 L 31/00

C 08 L 81/06

C 08 K 3/10

C 08 J 7/14

H 01 M 8/02

C 25 B 13/08

(71) Anmelder:

Universität Stuttgart, 70174 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:

Kerres, Jochen, Dr., 73760 Ostfildern, DE; Häring, Thomas, 70619 Stuttgart, DE

DE 100 21 104 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Organisch-anorganische Membranen

(57) Gegenstand der Erfindung sind organisch/anorganisch-Hybrid-Polymerblends und Polymerblendmembranen, die zusammengesetzt sind aus:

- einem polymeren Säurehalogenid mit -SO₂X-, -POX₂- oder -COX-Gruppen (X = F, Cl, Br, I)

- einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse und/oder Sol-Gel-Reaktion einer element- und/oder metallorganischen Verbindung während des Membranbildungsprozesses und/ oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten.

Gegenstand dieser Erfindung sind außerdem Hybrid-Blends und -Blendmembranen, die Polymere enthalten, welche SO₃H-, PO₃H₂- und/oder COOH-Gruppen tragen, die durch wässrige, alkalische oder saure Hydrolyse der in dem Polymerblend oder der Polymerblendmembran enthaltenen polymeren Säurehalogenide erhalten werden.

Gegenstand dieser Erfindung sind außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Hybrid-Blends und -Blendmembranen.

DE 100 21 104 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung

[0001] Gegenstand der Erfindung sind Organisch/anorganisch-Hybrid-Polymerblends und -Polymerblendmembranen, die zusammengesetzt sind aus:

- einem polymeren Säurehalogenid mit $-\text{SO}_2\text{X}-$, $-\text{POX}_2-$ oder $-\text{COX}-$ Gruppen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)
- einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse und/oder Sol-Gel-Reaktion einer element- und/oder metallorganischen Verbindung während des Membranbildungsprozesses und/oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten.

[0002] Gegenstand dieser Erfindung sind außerdem Hybrid-Blends und -Blendmembranen, die Polymere enthalten, welche SO_3H^- , PO_3H_2^- und/oder COOH -Gruppen tragen, die durch wässrige, alkalische oder saure Hydrolyse der in dem Polymerblend oder der Polymerblendmembran enthaltenen polymeren Säurehalogenide erhalten werden.

[0003] Gegenstand dieser Erfindung sind außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Hybrid-Blends und -Blendmembranen.

Stand der Technik und seine Nachteile

[0004] Der Stand der Technik bei Säurechlorid-/anorganischen Hybrid-Composites ist in folgendem Artikel dargestellt:

[0005] Nafion-Sulfonylfluorid-Precursorsmembranen werden in Perfluorohydrophenanthren vorgequollen und in 3-Aminopropyltrimethoxysilan eingelegt. Danach wird überschüssiges Silan mit EtOH ausgewaschen. Es entstehen Hybride, bei denen durch Hydrolyse des Silans und durch Reaktion des Silans mit den SO_2F -Gruppen partiell mit dem Polymer vernetzte SiO_2 -Netzwerke in der Membranmatrix entstehen (Chemical modification of a nafion sulfonyl fluoride precursor via in situ sol-gel reactions, A. J. Greso, R. B. Moore, K. M. Cable, W. L. Jarrett, K. A. Mauritz, Polymer 38, 1345-1356 (1997)).

[0006] Nachteil des beschriebenen Systems ist, dass die Sol-Gel-Reaktion in einer vorgeformten Membran stattfindet und mithin der Gehalt des Polymer-Composites an durch die Hydrolyse erzeugter anorganischer Polymerphase nicht nach Wunsch eingestellt werden kann.

[0007] Auch Hybrid-Systeme aus nichtionischen Polymeren und Metall- bzw. Elementoxiden wurden in der Literatur beschrieben:

(e) Composites aus Poly(n-Butylmethacrylat) und Titanoxid, hergestellt durch Wasserdampf-Hydrolyse von Titanalkoxiden, die in alkoholischen Lösungen einer Poly(n-Butylmethacrylat)-Polymerlösung hinzugefügt worden waren, in der Polymermatrix nach Abdampfung des Lösungsmittels (Novel Poly(n-Butyl Methacrylate)/litanium Oxide Alloys Produced by the Sol-Gel process for Titanium Alkoxides, K. A. Mauritz, C. K. Jones, J. Appl. Polym. Sci. 40, 1401-1420 (1990)).

(f) Compositmembranen aus Polyetherimid und nano-dispergiertem Siliciumoxid, hergestellt durch Hydrolyse von TEOS in Lösungen von Polyetherimid Ultem® in NMP durch Addition von 0.15 M HCl-Lösung. Nach Hydrolyse wurden dichte oder Phaseninversionsmembranen aus dieser Polymerlösung hergestellt. Kompati-

bilisierung der anorganischen mit der organischen Phase konnte erzielt werden durch zusätzliche Addition von 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AS) (Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, K. Ohlrogge, A. Alpers, M. Keller, A. T. N. Pires, J. Membr. Sci. 157 (1999) 219-226).

Aufgabe der Erfindung

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es, Composites und Compositmembranen aus polymeren Säurehalogeniden bereitzustellen, die zusätzlich eine anorganische Element/Metall-Oxid/Hydroxid-Phase enthalten, welche folgende Membraneigenschaften verbessert:

- mechanische Stabilität
- thermische Stabilität
- verbesserte Wasserhaltfähigkeit auch bei Temperaturen von $> 100^\circ\text{C}$, was insbesondere für die Anwendung in Membranbrennstoffzellen im Temperaturbereich von $> 100^\circ\text{C}$ wichtig ist.

[0009] Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden organische Vorstufen der Element/Metall-Oxid/Hydroxide in die Polymerlösung eingebracht (Alkoxide/Ester, Acetylacetone etc).

[0010] Die Ausbildung der anorganischen Phase im Ionomer erfolgt nach der Membranbildung durch Hydrolyse in saurem, basischem und/oder neutralem wässrigem Milieu, wobei gegebenenfalls gleichzeitig oder in einem weiteren Arbeitsschritt die polymeren Säurehalogenidgruppen zu Säuregruppen hydrolysiert werden können.

Mit der Erfindung gelöste Aufgabe (Erfindungsbeschreibung)

[0011] Es wurde überraschend festgestellt, daß, wenn man Zirkon(IV)propylat 70 Gew.-% in 1-Propanol $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ in Lösungen von PSU-Sulfochlorid in Tetrahydrofuran einbringt, das Zirkon(IV)propylat nicht in der Polymerlösung hydrolysiert, sondern bei der Abdampfung des Lösungsmittel in die Membranmatrix eingebaut wird. Würde man die Zirkon(IV)propylat-Propanol-Lösung mit einer Lösung von PSU-Sulfochlorid (oder PSU-Sulfosäure oder PSU-Sulfonsäuresalz) in einem dipolaraprotischen Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon mischen, würde das Zirkon(IV)propylat sofort hydrolysiieren.

[0012] Es wurde überraschend festgestellt, daß man die organische Zr-Verbindung durch sukzessive Nachbehandlung der Membran in wässriger Lauge und/oder Wasser und/oder Säure zu nanodispers in der Membranmatrix verteiltem Zirkondioxid bzw. Zirkinoxid-hydroxid hydrolysiieren kann. Die anorganische Zirkonverbindung kann durch EDX in der Membranmatrix nachgewiesen werden. Auch andere metallorganische Verbindungen wie $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}i\text{Pr})_2$ lassen sich mit PSU-Sulfochloridlösungen in Etherlösungsmitteln ohne Hydrolyse in der Polymerlösung mischen und bei Abdampfung des Lösungsmittels in die Membranmatrix einbauen.

[0013] Es steht zu erwarten, daß erfindungsgemäße Composites aus:

- einem polymeren Säurehalogenid mit $-\text{SO}_2\text{Cl}-$, $-\text{POCl}_2-$ oder $-\text{COCl}$ -Gruppen, vorzugsweise mit einem Arylhauptkettenpolymer-Rückgrat,
- einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid,

das erhalten wurde durch die Hydrolyse folgender Klassen von element- und/oder metallorganischen Verbindungen:

- Metall/Element-Alkoxide/Ester von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al
- Metallacetylacetone, z. B. $Ti(acac)_4$, $Zr(acac)_4$
- Mischverbindungen aus Metall/Element-Alkoxiden und Metallacetylacetonaten, z. B. $Ti(acac)_2(OiPr)_2$ etc.
- organischen Aminoverbindungen von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al

während des Membranbildungsprozesses und/oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten herstellbar sind. Durch den gleichen Nachbehandlungsschritt oder durch einen weiteren wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Nachbehandlungsschritt können dabei gegebenenfalls auch die Säurehalogenidgruppen zu den entsprechenden Säuregruppierungen hydrolysiert werden, so daß Ionomer(blend)membranen mit einer zusätzlichen, nanodispers verteilten anorganischen Phase erhalten werden.

[0014] Durch die nanodispers in der Membranmatrix verteilte, erfindungsgemäß eingebrachte anorganische Phase kann das Eigenschaftsprofil von Säurehalogenidpolymer(blends) oder protonenleitenden Ionomer(blends) und Ionomer(blend)membranen nachhaltig verbessert werden.

Ausführungsbeispiele

Herstellung der Ionomerblendmembran TH785

[0015] 0,5 g PSU-Sulfochlorid mit etwa 1 Sulfochloridgruppe pro Wiederholungseinheit wird in 3 g THF gelöst. Danach werden 0,5307 g einer 70 gew.-%igen Lösung von Zirkon(IV)propylat in 1-Propanol zugegeben. Die Lösung wird entgast, und danach in eine Petrischale gegossen. Man läßt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur über Nacht abdampfen. Danach wird die gebildete Membran folgendermaßen nachbehandelt:

- (1) in 10% NaOH bei 80°C für 24 h
- (2) in 10% Schwefelsäure bei 80°C für 24 h
- (3) in Wasser bei 85°C für 16 h

Charakterisierungsergebnisse

IEC [meq SO₃H/g]: 0,77

Quellung [%]: 30,9

$R_{sp}^{H^+}$ (0,5 N HCl) [Ω cm]: 28,9

Herstellung der Ionomerblendmembran TH782

[0016] 0,5 g PSU-Sulfochlorid mit etwa 1 Sulfochloridgruppe pro Wiederholungseinheit wird in 2,5 g THF gelöst. Danach werden 0,8817 g einer 75 gew.-%igen Lösung von Titan(IV)bisacetylacetonato-diisopropylat in 2-Propanol zugegeben. Die Lösung wird entgast, und danach in eine Petrischale gegossen. Man läßt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur über Nacht abdampfen. Danach wird die gebildete Membran folgendermaßen nachbehandelt:

- (1) in 10% NaOH bei 80°C für 24 h
- (2) in 10% Schwefelsäure bei 80°C für 24 h
- (3) in Wasser bei 85°C für 16 h

Charakterisierungsergebnisse

IEC [meq SO₃H/g]: 0,81

Quellung [%]: 39,4

$R_{sp}^{H^+}$ (0,5 N HCl) [Ω cm]: 12

Neuheit der Erfindung

[0017] Die erfindungsgemäßen neuen Anorganisch/Organisch-Hybrid-Ionomer(blend)membranen und das Verfahren zur Herstellung derselben sind bisher in der Literatur nach meinem Wissen nicht beschrieben worden, weder durch eigene noch durch fremde Publikationen.

Vorteile der Erfindung

[0018] Die erfindungsgemäßen neuen Anorganisch/Organisch-Hybridmembranen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf:

- gute Protonenleitfähigkeit,
- hervorragende thermische Stabilität,
- hervorragende mechanische Stabilität,
- limitierte Quellung.

[0019] Es ist zu vermuten, daß durch das anorganische Oxid/Hydroxid in der Membranmatrix die Wasserhaltefähigkeiten der Membran insbesondere bei T > 100°C stark verbessert wird, was an der nanodispersen Verteilung der anorganischen Komponente in der Membran liegen könnte. Durch Einmischung von Oxidpulvern in Ionomermembranen, wie bereits in einigen Publikationen vorgeschlagen wurde (Comparison of Ethanol and Methanol Oxidation in a Liquid-Feed Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell at High Temperature, A. S. Arico, P. Creti, P. L. Antonucci, V. Antonucci, Electrochim. Sol. St. Lett. 182, 66–68 (1998)), läßt sich keine so feine Verteilung der anorganischen Komponente in der Membranmatrix erreichen wie beim erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem die element/metallorganischen Verbindungen erst in der Membranmatrix zum Oxid hydrolysiert werden. Es ist nicht auszuschließen, daß die erfindungsgemäßen Membranen noch weitere Vorteile aufweisen:

- erniedrigte Methanolpermeabilität
- Beitrag zur Protonenleitung, insbesondere bei T > 100°C

Schlagworte

Arylhauptkettenpolymere
Sol-Gel Prozess
Hydrolyse

55 Metall- und Elementalkoxide von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al
Metall- und Elementacetylacetone $Ti(acac)_4$, $Zr(acac)_4$
Mischverbindungen aus Metall/Element-Alkoxiden und Metallacetylacetonaten $Ti(acac)_2(OiPr)_2$
organischen Aminoverbindungen von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al

60 Elementoxide
Metalloxide
Elementhydroxide
Metallhydroxide
wasserhaltige Oxide

65 Wasserhaltefähigkeit
Protonenleitfähigkeit
Polysulfon Udel®
Polyetheretherketon Victrex®

polymere Säurehalogenide	
Kationenaustauscherpolymeren	
Kationenaustauscherpolymermembranen	
polymerer Protonenleiter	5
Eigenprotonenleitfähigkeit	
Membranbrennstoffzellen	
H ₂ -Brennstoffzellen	
Direktmethanol-Brennstoffzellen	
Membranen	
Membranverfahren	10
Anwendungstemperatur > 100°C	
thermische Stabilität	

Patentansprüche

nem dipolaraprotischen Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidinon (NMP), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N,N-Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan oder in einem Etherlösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Glyme, Diglyme, Triglyme etc. zusammenmischt: ein polymeres Säurehalogenid mit SO₂X-, POX₂-, COX- oder BX₂-Gruppen (X = F, Cl, Br, I), und mindestens metall- oder elementorganische Verbindungen gemäß der Verbindungen aus Anspruch 3.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Polymerlösung aus Anspruch 6 dünne Filme auf einer Unterlage (Glas- oder Metallplatte, Gewebe, Vlies, poröse (Polymer)membran) zieht, das Lösungsmittel bei Temperaturen von 80 bis 150°C bei Normaldruck oder im Vakuum abdampft, und den gebildeten dünnen Film folgendermaßen nachbehandelt, wobei die Reihenfolge der Nachbehandlungsschritte variieren und auch ggf. die Schritte (1) und/oder (2) und/oder (3) weggelassen werden können:

- (1) in Wasser bei T = 50 bis 100°C,
- (2) in 1 bis 100%iger Mineralsäure (Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure) bei T = 50 bis 100°C,
- (3) in 1 bis 50%iger wässriger Lauge (z. B. Ammoniaklösung, Aminlösung, Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonatlösung, Calciumhydroxidlösung, Bariumhydroxidlösung) oder in einem wasserfreien flüssigen Amin oder Gemisch verschiedener Amine,
- (4) in Wasser bei T = 50 bis 100°C.

9. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 zur Gewinnung von Energie auf elektrochemischem Weg.

10. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H₂- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.

11. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in elektrochemischen Zellen.

12. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in sekundären Batterien

13. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in Elektrolysezellen.

14. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perfiltration, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

1. Membranen bestehend aus mindestens einem polymeren Säurehalogenid, dadurch gekennzeichnet, daß vor, während oder nach dem Membranbildungsprozess Salze, Metalloxide oder Metallhydroxide oder ihre organischen Vorstufen (Precursoren) in die Membran eingearbeitet werden. 20

2. Membranen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Säurehalogenid ein Arylhauptkettenpolymer ist und SO₂X-, POX₂-, COX- oder BX₂-Gruppen aufweist (X = F, Cl, Br, I) und ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyphenylenether, Polydiphenylphenylenether, Polyphenylensulfide oder ein Copolymer ist, das mindestens eine dieser Komponenten enthält. 30

3. Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Salz, Element- oder Metalloxid oder Metallhydroxid enthalten, das erhalten wurde durch eine vor, während oder nach der Membranbildung erfolgte Hydrolyse und/oder Sol-Gel-Reaktion und ausgewählt ist aus folgenden Precursoren:

Metall/Element-Alkoxiden/Ester von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al 40

Metallaetylacetonate, z. B. Ti(acac)₄, Zr(acac)₄

Mischverbindungen aus Metall/Element-Alkoxiden und

Metallaetylacetonaten, z. B. Ti(acac)₂(O*i*Pr)₂ etc. organischen Aminoverbindungen von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al. 45

4. Membranen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die SO₂X-, POX₂-, COX- oder BX₂-Gruppen (X = F, Cl, Br, I) des Membranpolymers durch eine nach der Membranbildung erfolgte Hydrolysereaktion in SO₃Y-, PO₃Y₂-, COOY- oder B(OY)₂-Gruppen (Y = H, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumion, Imidazoliumion, Pyrazoliumion, Pyridiniumion) umgewandelt werden. 50

5. Membranen nach einen oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie noch zusätzlich kovalent vernetzt sind. 55

6. Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen mit Phosphorsäure nachbehandelt werden, um in der Membranmatrix aus den Metalloxiden und/oder -hydroxiden und/oder -oxidhydroxiden Metall- oder Elementphosphate oder -hydrogenphosphate oder -di-hydrogenphosphate zu generieren, die zur Protonenleitfähigkeit beitragen. 60

7. Verfahren zur Herstellung von Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man folgende Komponenten in ei- 65